

10/509747
PCT/JP03/02963

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-098889

[ST.10/C]:

[JP2002-098889]

出 願 人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

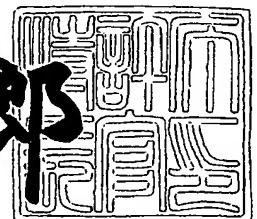
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3029377

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2210030015

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/96
H01M 6/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 猪口 耕司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 萩野 桂治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 村上 元

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マンガン乾電池用正極集電体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素棒と、前記炭素棒に含浸させた分子量が 300～500 の炭化水素化合物を含むパラフィンワックス、または分子量が 500～800 の炭化水素化合物を含むマイクロクリスタリンワックスとからなり、

前記パラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスの示差走査熱量測定法により得られる 45℃までの吸熱量が 1.0 J/g 以下であることを特徴とするマンガン乾電池用正極集電体。

【請求項 2】 関係式： $90 < Y + 50.5X < 100$

(式中、X は前記炭素棒の密度 (g/cm^3)、Y は前記正極集電体の示差走査熱量測定法により得られる 20～100℃の全吸熱量 (J/g) を表し、 $Y > 0$ を満たす。) を満たすことを特徴とする請求項 1 記載のマンガン乾電池用正極集電体。

【請求項 3】 前記炭素棒の密度が $1.55 \sim 1.75 \text{ g}/\text{cm}^3$ である請求項 1 または 2 記載のマンガン乾電池用正極集電体。

【請求項 4】 前記正極集電体の示差走査熱量測定法により得られる 20～100℃の全吸熱量に対して、20～55℃の吸熱量が 25%以下であり、かつ 20～60℃の吸熱量が 25%を超えて 40%以下である請求項 1 記載のマンガン乾電池用正極集電体。

【請求項 5】 前記正極集電体の示差走査熱量測定法により得られる 20～100℃の全吸熱量に対して、20～65℃の吸熱量が 40%を超えて 70%以下である請求項 4 記載のマンガン乾電池用正極集電体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素棒を用いたマンガン乾電池用の正極集電体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来からマンガン乾電池の正極集電体として用いられる炭素棒は多孔質であり、その細孔より電池内へ空気が流入し得るため、これを防止すべく、炭素棒にワックスを含浸させることが行われている。このとき、高密度の炭素棒を用いると、少ない量の低融点パラフィンワックスを含浸させるだけでよい。

したがって、得られる乾電池を評価するために例えば45℃温度下に保存した場合、溶出したパラフィンによる封止剤の熔融を低く抑え、かつ電池の封口性を良好に保つことができる。

【0003】

ところが、コスト低減等の合理化により炭素棒として低密度の炭素棒を用いると、低密度の炭素棒は多孔度が高く、含浸されるパラフィンワックスの量が多くなるため、45℃保存時のパラフィンワックスの溶出量が多くなり、封止剤の熔融およびこれにともなう封口不良を生じてしまうという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、上記の問題を解決し、低密度の炭素棒を用いても、高温保存時の電池の封口性を良好に保つことができるマンガン乾電池用の正極集電体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明のマンガン乾電池用正極集電体は、炭素棒と、前記炭素棒に含浸させた分子量が300～500の炭化水素化合物を含むパラフィンワックス、または分子量が500～800の炭化水素化合物を含むマイクロクリスタリンワックスとからなり、前記パラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスの示差走査熱量測定法により得られる45℃までの吸熱量が1.0J/g以下であることを特徴とする。

【0006】

前記マンガン乾電池用正極集電体は、関係式：

$$90 < Y + 50.5X < 100$$

(式中、Xは前記炭素棒の密度 (g/cm^3)、Yは前記正極集電体の示差走査

熱量測定法により得られる20～100℃の全吸熱量(J/g)を表し、 $Y > 0$ を満たす。)を満たすのが好ましい。

前記炭素棒の密度は1.55～1.75 g/cm³であることが好ましい。

【0007】

本発明に係る正極集電体は、示差走査熱量測定法により得られる20～100℃の全吸熱量に対して、20～55℃の吸熱量が、25%以下であり、かつ20～60℃の吸熱量が、25%を超えて40%以下であることを満たすのが好ましい。

さらに、示差走査熱量測定法により得られる20～100℃の全吸熱量に対して、20～65℃の吸熱量が、40%を超えて70%以下であることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のマンガン乾電池用正極集電体は、炭素棒と、前記炭素棒に含浸させた分子量が300～500の炭化水素化合物を含むパラフィンワックス、または分子量が500～800の炭化水素化合物を含むマイクロクリスタリンワックスとからなり、前記パラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスの示差走査熱量測定法により得られる45℃までの吸熱量が1.0 J/g以下であることを特徴とする。

【0009】

本発明の最大の特徴は、低密度の炭素棒を用いた場合であっても得られる電池の封口性を維持するため、上述のように炭素棒に含浸させるワックスとして特定のワックスを用いる点にある。

【0010】

まず、本発明において用いることのできるワックスは、得られる乾電池の特性を評価する際に45℃で保存されることを考慮して、示差走査熱量測定法により得られる45℃までの吸熱量が1.0 J/g以下であることを要する。これは、前記吸熱量が1.0 J/gを超えると、45℃の温度下で炭素棒から溶出するワックス量が増大するとともに、封止剤の溶融を誘因し易いという傾向にあるため

である。

【 0 0 1 1 】

上記要件を満たすワックスとしては、第 1 に、ノルマルパラフィンを含む分子量が 3 0 0 ～ 5 0 0 の炭化水素化合物からなるパラフィンワックスを用いることができる。分子量は、融点が高くなり、4 5℃での溶解量が少ないことから、特に 4 0 0 ～ 5 0 0 であるのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

上記のような分子量が 3 0 0 ～ 5 0 0 の炭化水素化合物としては、例えば、炭素数が 2 0 ～ 4 0 程度のノルマルパラフィンなどが挙げられる。

なかでも、主成分としてノルマルパラフィンを 9 0 重量%程度含むパラフィンワックスを用いるのが好ましい。

また、上記パラフィンワックスの融点は、低温側での溶解量が少ないという点から、6 0 ～ 7 5℃であるのが好ましい。

上記要件を満たすパラフィンワックスとしては、例えば、日本精蠟（株）製の 1 5 5° F パラフィンワックスなどを好適に用いることができる。

【 0 0 1 3 】

第 2 に、イソパラフィンおよびシクロパラフィンを含む分子量が 5 0 0 ～ 8 0 0 の炭化水素化合物からなるマイクロクリスタリンワックスを用いることができる。分子量は、炭素棒に含浸させやすいことから、特に 5 0 0 ～ 6 0 0 であるのが好ましい。

【 0 0 1 4 】

上記のような分子量が 5 0 0 ～ 8 0 0 の炭化水素化合物としては、例えば、炭素数が 3 0 ～ 6 0 程度のイソパラフィンやシクロパラフィンなどが挙げられる。

なかでも、低温側での溶解量が少ないことから、主成分としてイソパラフィンおよびシクロパラフィンを合計で 8 5 ～ 9 0 重量%含むマイクロクリスタリンワックスを用いるのが好ましい。

例えば、日本精蠟（株）製の H i - M i c - 1 0 4 5 などを用いることができる。

また、上記マイクロクリスタリンワックスの融点は、炭素棒に含浸させやすく

、低温側での溶解量が少ないことから、65～80℃であるのが好ましい。

【0015】

次に、本発明において用いる炭素棒の密度は、 $1.55 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ であればよいが、 $1.55 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ の低いものが好ましい。このような低密度炭素棒であっても、上述のようなワックスを含浸させれば、その溶出および封口性の低下を低く抑えることができるのである。

炭素棒としては、常法により作製したり、市販のものを用いることができる。例えば、黒鉛およびバインダーであるピッチなどを混練し、棒状に押出成形することにより作製すればよい。上記ワックスを炭素棒に含浸させる方法も従来どおりでよい。

【0016】

上述のようにして炭素棒にワックスを含浸させることにより、本発明の正極集電体を得ることができる。また、かかる正極集電体を用いれば、常法により封口性に優れたマンガン乾電池を得ることができる。すなわち、パラフィンワックスそのものの溶出を低く抑えることができ、特に乾電池の封止剤としてポリブテンを用いた場合にパラフィンワックスとポリブテンが互いに溶融し合うことを防ぐことができる。

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これらのみに限定されるものではない。

【0017】

【実施例】

《実施例1》

黒鉛とバインダーであるピッチとを加えて混練し、棒状に押出成形することにより、密度が 1.68 g/cm^3 のグレードの高い高密度の炭素棒を得た。この炭素棒に、平均分子量が389で、融点が 135°F のパラフィンワックス（日本精蠟（株）製）を含浸させ、本発明の正極集電体を得た。この正極集電体を用いて、R6マンガン乾電池を作製した。なお、電池作製時には封止剤としてポリブテンを用いた。

【0018】

本実施例で作製した R 6 マンガン乾電池の一部を断面にした正面図を図 1 に示した。

負極亜鉛缶 4 は、金属亜鉛を有底円筒状に成型して得たものであり、セパレータ 3 を介して円筒形の正極合剤 1 を収納させた。正極合剤 1 の中央部には、カーボン粉末を固めた炭素棒 2 を差し込んだ。セパレータ 3 によって、正極合剤 1 と負極亜鉛缶 4 とを隔離させた。正極合剤 1 には、二酸化マンガんと、導電性カーボンプラックと、塩化亜鉛 3 0 重量部および水 7 0 重量部を含む電解液とを、重量比 5 0 : 1 0 : 4 0 で混合したものをを用いた。

【 0 0 1 9 】

封口体 5 は、ポリオレフィン系樹脂で作製し、中央部に炭素棒 2 を挿入させる孔を設けた。鍔紙 9 は、板紙を中心孔を有する環状に打ち抜いて得たものであり、正極合剤 1 の上部に配置した。封口体 5 および鍔紙 9 の中心孔を貫通する炭素棒 2 は、正極の集電体として作用するように、その上部を正極端子 1 1 と接触させた。

負極亜鉛缶 4 の外周には、絶縁を確保するための熱収縮性を有する樹脂フィルムからなる樹脂チューブ 8 を配し、その上端部で、封口体 5 の外周部上面を覆い、その下端部でシールリング 7 の下面を覆った。

【 0 0 2 0 】

ブリキ板で作製した正極端子 1 1 には、炭素棒 2 の上端部に被せるキャップ状の中央部および平板状の鍔部を有する形状を持たせた。この正極端子 1 1 の平板状の鍔部には、樹脂製の絶縁リング 1 2 を配した。正極合剤 1 の底部と負極亜鉛缶 4 の間には、絶縁を確保するために、底紙 1 3 を設けた。負極端子 6 の平板状外周部の外面側にはシールリング 7 を配置した。

【 0 0 2 1 】

筒状のブリキ板で作製された金属外装缶 1 0 を、樹脂チューブ 8 の外側に配置し、その下端部を内側に折り曲げ、その上端部を内方にカールさせるとともに、その上端部の先端を絶縁リング 1 2 に接触させた。このようにして、絶縁リング 1 2、正極端子 1 1 の平板状の鍔部、樹脂チューブ 8 の上端部、封口体 5 の外周部、および負極亜鉛缶 4 の開口端部、ならびに樹脂チューブ 8 の下端部、シール

リング 7、および負極端子 6 がそれぞれ所定位置に固定される。

【 0 0 2 2 】

[評価]

得られた正極集電体の 2 0 ~ 1 0 0 ℃ の温度範囲における吸熱量を、示差走査熱量測定法 (D S C) により求めた。このとき、2 0 ~ 1 0 0 ℃ の全吸熱量に対して、2 0 ~ 4 5 ℃ の吸熱量の割合は 5 % 以下であり、2 0 ~ 5 0 ℃ の吸熱量の割合は、5 % を超えて 1 5 % 以下であった。また、2 0 ~ 5 5 ℃ の吸熱量の割合は、1 5 % を超えて 2 5 % 以下であり、2 0 ~ 6 0 ℃ の吸熱量の割合は、2 5 % を超えて 4 0 % 以下であり、2 0 ~ 6 5 ℃ の吸熱量の割合は、4 0 % を超えて 7 0 % 以下であった。

【 0 0 2 3 】

また、上記マンガン乾電池を 4 0 個作製して作製直後の各電池の電圧を測定し、4 5 ℃ で 3 ヶ月保存後、各電池の電圧を再度測定した。そして、作製直後の電圧と 4 5 ℃ 保存後の電圧との差 (電圧降下) の平均値を求めた。

さらに、4 5 ℃ で 3 ヶ月保存後の電池について、0 . 9 V まで 1 5 秒間放電と 4 5 秒間放電休止とを交互に繰り返す 1 . 8 Ω 負荷のパルス放電試験を行った。

これらの評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 4 】

《実施例 2 ~ 3 および比較例 1 》

表 1 に示した密度の炭素棒およびワックスの組み合わせを用いた他は、実施例 1 と同様にして R 6 のマンガン乾電池 3 種を作製した。また、ここで得られた正極集電体および乾電池について、実施例 1 と同様の評価を行った。これらの評価結果を表 1 に示した。

なお、ここで用いたワックスは、日本精蠟 (株) 製の 1 3 5 ° F パラフィンワックス (平均分子量 3 8 9) 、日本石油化学 (株) 製の 1 4 5 ° F パラフィンワックス (平均分子量 4 3 1) 、および日本精蠟 (株) 製の 1 5 5 ° F パラフィンワックス (平均分子量 4 7 2) である。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

	カーボン グレード	炭素棒 の密度 (g/cm ³)	パラフ インワ ックス	45℃まで の吸熱量 (J/g)	全吸 熱量 (J/g)	電圧降下 の平均値 (mV)	放電性能 (cycle)
実施例 1	高	1.68	135° F	0.80	10.2	23	145
実施例 2	低	1.65	145° F	0.05	12.2	21	140
実施例 3	低	1.65	155° F	0.02	11.2	20	143
比較例 1	低	1.65	135° F	1.40	12.4	37	128

【0026】

実施例 1 では、炭素棒の密度が高い。従って、実施例 2 および 3 のパラフィンワックスよりも低融点の 135° F パラフィンワックスを用いているが、パラフィンワックスの含浸量は少なく、45℃保存後においても電池の封口性は良好に保たれている。

【0027】

しかし、比較例 1 では、炭素棒の密度が低く、多孔度が高いため、高温保存時にパラフィンワックスが溶解すると、電池の封口性が低下する。また、ポリブテンを主成分とした封止剤は、溶解したパラフィンワックスと相融するため、封止剤としての効果が小さくなる。これらの原因により、炭素棒の細孔より電池内に空気が流入し易くなり電池が劣化したものと考えられる。

【0028】

これに対し、実施例 2 および 3 は、比較例 1 と同様の低密度の炭素棒を用いているが、本発明に係るパラフィンワックスを用いることにより、比較例 1 に比べて 45℃保存期間中の電圧降下が小さく、放電性能も優れている。このように、実施例 2 および 3 の電池では、高温保存時においても、良好な封口性が保たれている。

【0029】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、低密度の炭素棒を用いても、高温保存時の電池の封口性を良好に保つことができるマンガン乾電池用の正極集電体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のマンガン乾電池の一部を断面にした正面図である。

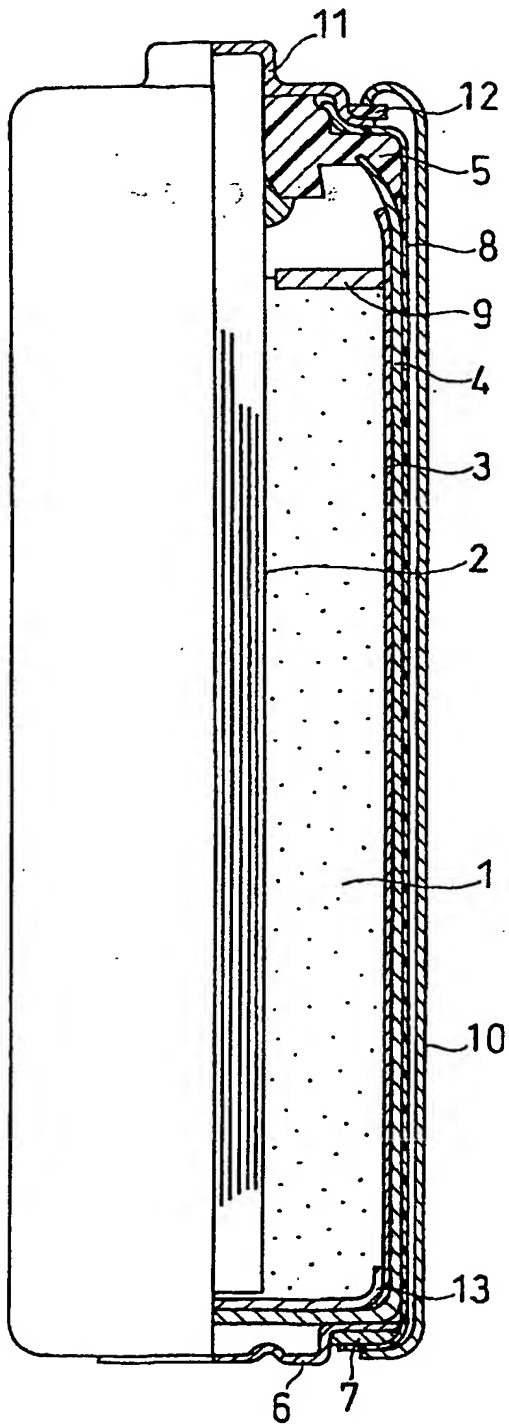
【符号の説明】

- 1 正極合剤
- 2 炭素棒
- 3 セパレータ
- 4 負極亜鉛缶
- 5 封口体
- 6 負極端子
- 7 シールリング
- 8 樹脂チューブ
- 9 鍔紙
- 10 金属外装缶
- 11 正極端子
- 12 絶縁リング
- 13 底紙

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素棒が低密度であっても、高温保存時の電池の封口性を良好に保つことができるマンガン乾電池用の正極集電体を提供する。

【解決手段】 マンガン乾電池用正極集電体は、炭素棒と、前記炭素棒に含浸させた分子量が300～500の炭化水素化合物を含むパラフィンワックス、または分子量が500～800の炭化水素化合物を含むマイクロクリスタリンワックスとからなり、前記パラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスの示差走査熱量測定法により得られる45℃までの吸熱量が1.0 J/g以下である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-098889
受付番号	50200468252
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 4月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 4月 1日

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.